This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Leipzig Univ.
Class

DEC 2 ...

ÜBER DIE BESTANDTEILE VON SPILANTHES OLERACEA

INAUGURAL-DISSERTATION
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT LEIPZIG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT VON

EMIL GERBER
AUS LENGENFELD IM VOGTLAND.

LEIPZIG
THALACKER & SCHÖFFER
1903.

RS/65
S7 G3

BIOL-LIB.

Angenommen von der naturwissenschaftl.-mathemat. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Prof. Dr. BECKMANN und Prof. Dr. OSTWALD.

Leipzig, den 24. Februar 1903.

Der Procancellar.
Prof. Dr. Birch-Hirschfeld.

Nachstehende Arbeit wurde im Pharmakologischen Institute der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Boehm

für das mir stets in reichem Masse erwiesene Wohlwollen und die mir bei Ausführung der Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

162401

MEINEM LIEBEN VATER

GEWIDMET.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Spilanthes oleracea Jacquin aus der Familie der Compositae (Heliantheae), ist eine in Brasilien einheimische krautartige Pflanze und scheint im Laufe des XVIII. Jahrhunderts unter dem Namen Para-Kresse (Cresson de Brésil) in Europa allmählich bekannt geworden zu sein. Sie gedeiht auch in gemässigtem Klima und wird vielfach in Gärten aus Samen gezogen. In ihrer Heimat soll sie auch wie bei uns die Kresse gegessen werden. Die Angaben über die medizinische Verwendung der Parakresse in der Literatur reichen, soweit ich es feststellen konnte, nur bis in die ersten Dezennien des XIX. Jahrhunderts zurück. Im Jahre 1823 wurde die Anwendung des Mittels von einem spanischen Arzte Bahi[1]) gegen Skorbut und Zahnschmerzen empfohlen. Kurz darauf rühmte es der Franzose Rousseau[2]) als Antiscorbuticum.

Eine häufigere Verwendung der alkoholischen Tinktur aus Spilanthes oleracea als Zahnschmerzmittel hat im Laufe des zweiten Dezenniums des vorigen Jahrhunderts in Frankreich stattgefunden. In Paris verschafften sich zu dieser Zeit die Apotheker Roux und Chaix ein Patent für den Verkauf einer im wesentlichen aus Spilanthes und Pyrethrum hergestellten Tinktur, welche unter dem Namen Paraguay-Roux bis in die neuere Zeit verbreitet war. Béral[3]) gab 1831 mehrere vereinfachte Vorschriften für die Herstellung dieses Zahnschmerzmittels. In Paris machte v. Graefe die Bekanntschaft des Mittels; durch ihn wurde Hufeland[4]) in Berlin darauf aufmerksam gemacht, der es 1835 als Odontalgicum warm empfahl. Herba Spilanthis ist dann in viele

[1]) Auszug im Journal de Pharmacie. IX, 586, 1823.
[2]) Bullet. des scienc. méd. de Ferussac. V, 278, 1825.
[3]) Journal de Pharmacie. XVII, 58, 1831.
[4]) Hufelands Journal 1835, 122.

europäische Pharmakopoeen aufgenommen worden und war offizinell noch in der ersten Auflage des deutschen Arzneibuches; in einigen Pharmakopoeen, z. B. der österreichischen, wird es heute noch geführt.

Im übrigen ist die Literatur über Para-Kresse eine sehr dürftige. Lassaigne [1]) dürfte der erste gewesen sein, der sich mit der chemischen Untersuchung der Droge beschäftigte. In einer Mitteilung aus dem Jahre 1825, die mir leider nicht im Original zugänglich war, welche auch Rousseau [2]) anführt, hebt er einen reichlichen Gehalt der Pflanze an einem scharfen ätherischen Oele hervor. A. Buchner [3]) bestreitet die Existenz eines solchen Oeles, allerdings auf Grund sehr ungenügender Untersuchung und bezeichnet den Träger des scharfen Geschmackes als ein Weichharz.

Nees von Esenbeck [4]) gibt eine genauere botanische Beschreibung der Pflanze, hebt übereinstimmend mit früheren Beobachtern hervor, dass die Blüten erheblich schärfer schmecken als die Blätter und rühmt nach Beobachtungen an sich selbst die Wirkung der alkoholischen Tinktur bei Zahnschmerzen. Das Vorhandensein von aetherischem Oele stellt auch er, übereinstimmend mit A. Buchner, in Abrede. Walz [5]) glaubte sodann den scharfen Bestandteil von Spilanthes oleracea in kristallinischer Form isoliert zu haben. Bei der Destillation grösserer Mengen des Krautes erhielt er nur „Spuren von Oel", aber ohne allen Geschmack. Den vermeintlichen kristallinischen scharfen Stoff gewann er auf folgende Weise. Der alkoholische Auszug des Krautes wurde nach dem Entfärben durch Digestion mit Tierkohle abdestilliert; der Destillationsrückstand in Aether aufgenommen, nochmals mit Tierkohle behandelt, hierauf abdestilliert, der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung

[1]) Journal de Chimie médicinale 1825, pag. 261, zitiert nach Walz.
[2]) Revue médicale 1825, III, pag. 95.
[3]) Repertorium der Pharmacie, XXXVIII, 361 (1831).
[4]) Liebigs Annalen, XVII, 107 und 192.
[5]) Jahrbuch der Pharmacie, XI, 35 und 283 (1859).

mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Hierauf schieden sich nach langem Stehen (8 Wochen) federartige farblose Kristalle ab. Eine genauere Untersuchung dieser Kristalle wurde nicht vorgenommen. Von R. Buchheim[1]) ist der Versuch gemacht worden, den scharfen Stoff des Spilanthes-krautes in pharmakologischer und chemischer Hinsicht in nähere Beziehung zur Gruppe des Piperins zu bringen. Ausser dem Piperin, das bekanntlich als Piperidin aufzufassen ist, in welchem das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom durch den Piperinsäurerest ersetzt ist, fand Buchheim im schwarzen Pfeffer einen amorphen, öligen Körper von der Konsistenz des Terpentins, das Chavicin, welches an Schärfe des Geschmackes das Piperin bei weitem übertrifft. Durch Einwirkung von siedendem alkoholischen Kali konnte daraus eine Base isoliert werden, deren Sulfat die Eigenschaften des schwefelsauren Piperidins zeigte, während aus dem, nach dem Abdestillieren der Base verbleibenden, in Wasser löslichen alkalischen Rückstand eine amorphe Säure, die Chavicinsäure isoliert wurde.

Das Chavicin wäre demnach wie das Piperin ein Säurederivat des Piperidins.

Eine analoge Konstitution glaubte nun Buchheim auf Grund seiner Untersuchungen den scharf schmeckenden Bestandteilen der Bertramwurzel (Radix Pyrethri) und der Parakresse zuerteilen zu können. Aus dem alkalischen Auszuge ersterer Droge erhielt er eine sehr scharf schmekkende, äusserlich dem Chavicin ähnliche amorphe Substanz, das Pyrethrin und aus diesem durch Einwirkung von alkoholischem Kali wiederum Piperidin und Pyrethrumsäure.

Den auf gleiche Weise isolierten und gespaltenen Bestandteil der Parakresse betrachtet Buchheim als identisch mit dem Pyrethrin.

Den Angaben Buchheims sind keinerlei analytische Belege beigefügt. Herr Geheimrat Professor Dr. R. Boehm schlug mir daher vor, den Gegenstand einer erneuten experimentellen Untersuchung zu unterziehen und zunächst zu

[1]) Archiv für experim. Pathol. und Pharmakologie, 1876, 455.

versuchen, das scharf schmeckende Prinzip der Parakresse in möglichst reiner Form zu isolieren.

Ich bin diesem Vorschlage nachgekommen und berichte im nachstehenden über die von mir erhaltenen Resultate.

Es erschien hierbei nicht ausreichend, die von Buchheim angestellten Versuche einfach zu wiederholen; es musste vielmehr die Untersuchung der Droge auf ihre verschiedenen Bestandteile möglichst methodisch durchgeführt werden.

Ich begann meine Versuche mit der Herstellung eines ätherischen Extraktes aus trockener Herba Spilanthis und erhielt durch Erschöpfung derselben im Perkolator aus 1 Kilo Kraut 32,0 g Extrakt, eine Ausbeute, welche sich bei vielen späteren, in verschiedenem Masstabe wiederholten Extraktionen ziemlich gleich geblieben ist. Das Extrakt besass den charakteristisch prickelnd-brennenden Geschmack. Es war leicht festzustellen, dass der Träger dieses Geschmackes dem Kraute durch Aether vollständig entzogen werden kann.

Das Rohextrakt, von dunkelgrüner Farbe, der Konsistenz des Filixextraktes und angenehmen schwach aromatischem Geruche, erwies sich, nach Lassaigne untersucht, als stickstoffhaltig. Es löste sich in kaltem Alkohol teilweise, in heissem vollständig; von Petroläther und Ligroin wurde es nur zum Teile aufgenommen, doch erwies sich sowohl der in diesen Lösungsmitteln lösliche, als auch der darin unlösliche Anteil als stickstoffhaltig.

Um zu ermitteln, ob das Extrakt eine in verdünnten Säuren lösliche Base enthielt, löste ich 5,0 g in 12 ccm Aether und schüttelte die Lösung wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die mit Soda alkalisch gemachte saure wässrige Flüssigkeit gab durch erneutes Ausschütteln mit Aether an diese 0,2 g einer amorphen harzigen Masse von scharfem Geschmacke ab, die aber in verdünnter Salzsäure nur teilweise sich wieder auflöste und mit Kaliumquecksilberjodid nur einen geringen Niederschlag gab.

Die mit Aether ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit wurde auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht und hierauf mit Alkohol extrahiert; letztere hinterliess einen amorphen

etwas brennend schmeckenden Rückstand, dessen wässrige Lösung von Kaliumquecksilberjodid nur schwach getrübt wurde.

Diese Vorversuche genügten, um zu zeigen, dass dem ätherischen Extrakte durch Behandlung mit verdünnter Säure ein alkaloidähnlicher Körper in erheblicher Menge nicht entzogen werden kann; es war daher zu versuchen, das Extrakt auf einem anderen Wege in seine Bestandteile zu zerlegen. In erster Linie handelt es sich hierbei um die Abtrennung von Chlorophyll und Fett. Ich suchte vorerst diese Stoffe ohne Anwendung von Alkalien aus dem Extrakte abzuscheiden, um eine Veränderung des scharfen Stoffes nach Möglichkeit zu vermeiden.

Die Entfernung des Chlorophylls gelingt verhältnismässig leicht durch Digestion der alkoholischen, oder besser noch ätherischen Extraktlösung mit Tierkohle. Ein grosser Teil der Fette scheidet sich aus der heiss bereiteten alkoholischen Lösung nach dem Erkalten ab, ohne dass dabei erhebliche Mengen des scharfen Stoffes mitgerissen werden.

84,0 g Extrakt auf diese Weise in alkoholischer Lösung behandelt, lieferten mir nach dem Abdestillieren des Alkohols 25,0 g einer braunen amorphen Substanz von höchst intensiv scharfem Geschmacke und reichlichem Stickstoffgehalte. Eine teilweise weitere Zerlegung dieses Produktes liess sich durch Behandlung desselben mit Ligroin und Petroleumäther bewerkstelligen; es wurde zunächst so lange mit Ligroin ausgeschüttelt, bis nichts mehr in Lösung ging. Der ungelöst gebliebene Rückstand schmeckte nur noch wenig scharf und gab eine schwache Stickstoffreaktion. Der gesuchte Stoff war also zum grössten Teile vom Ligroin aufgenommen worden. Nach dem Abdestillieren der Ligroinlösungen verblieb eine mit plattenförmigen Kristallen durchsetzte dickliche Masse, aus welcher durch der obigen analoge Behandlung mit Petroläther noch weitere Mengen kaum mehr scharfschmeckenden Harzes sich abtrennen liessen. Auch der sirupöse Destillationsrückstand des Petroläthers erfüllte sich nach längerem Stehen in der Kälte mit Kristallplättchen.

Es galt zunächst die Natur dieser Kristalle festzustellen. Die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, dass sie den scharfen Stoff selbst darstellten. Bei dem Versuche ihrer Isolierung ergaben sich aber unüberwindliche Schwierigkeiten.

In Erinnerung an die Angaben von Walz, welcher den scharfen Stoff aus der alkalischen Lösung eines Spilanthesextraktes in kristallinischer Form durch Zusatz von Wasser abgeschieden zu haben glaubte, wandte ich zuerst dieses Verfahren an. Der wieder in Alkohol gelöste Petrolätherdestillationsrückstand schied aber auf Wasserzusatz keine Kristalle ab. Sehr kleine Mengen solcher bildeten sich allmählich aus der mit Wasser versetzten Lösung dieses Rückstandes in Aceton, konnten aber von ihnen anhaftenden, amorphen, sehr scharf schmeckenden Abscheidungen in keiner Weise befriedigend getrennt werden.

Da die Reingewinnung der Kristalle auch nicht durch Absaugen, durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel und durch Sublimation zu erzielen war und das vorliegende Produkt offenkundig noch ein Gemenge verschiedener Stoffe bildete, musste ich ein anderes Trennungsverfahren auszuarbeiten versuchen.

Um für spätere Fälle einen Anhaltspunkt zu gewinnen, stellte ich durch die Analyse den Stickstoffgehalt des durch Tierkohle, Alhohol, Ligroin und Petroleumäther gereinigten ätherischen Extraktes fest.

I. 0,1497 g gaben bei 12° und 759 mm Barometerstand 2,00 ccm N entsprechend 1,59 % N.

II. 0,4205 g gaben bei 16° und 749 mm Barometerstand 5,50 ccm N entsprechend 1,52 % N.

Durch die bisherigen Beobachtungen hatte sich herausgestellt, dass der scharfe Stoff in Aether, Alkohol und Ligroin leicht löslich, in wässrigen Flüssigkeiten, verdünnten Säuren und Alkalien aber unlöslich ist. Die Löslichkeit in Aether und Ligroin liess weitere Versuche, durch Lösungsmittel allein eine vollständige Entfernung fettartiger Substanzen zu erreichen, aussichtslos erscheinen. Es war sonach bei Beibehaltung des ätherischen Extraktes als Ausgangsmaterial, die Anwendung von Alkalien nicht zu umgehen.

Weitere Vorversuche ergaben, dass der zu isolierende scharfe Stoff auch in konzentrierten Aetzalkalilaugen so gut wie unlöslich ist und durch Einwirkung von wässrigem Alkali auch keine merkliche Veränderung erleidet, während er, wie auch schon BUCHHEIM beobachtet, durch alkoholisches Kali bei höherer Temperatur langsam zersetzt wird.

Magnesia usta und Soda als Verseifungsmittel erwiesen sich im vorliegenden Falle als unbrauchbar. Dagegen konnte das von KOSSEL[1]) empfohlene Verfahren mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung mit befriedigendem Ergebnis verwertet werden.

Das diesmal in ätherischer Lösung durch Digestion mit Tierkohle von Chlorophyll befreite ätherische Extrakt in einer Menge von 180,0 g versetzte ich mit der Lösung von 10,0 g Natrium in 200 ccm absoluten Alkohols. Es schied sich sofort feste Seife ab, doch blieb das Gemenge noch 12 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion sich selbst überlassen. Die dann von der ätherischen Lösung abfiltrierte Seife wusch ich mit Aether und entfernte aus dem ätherischen Filtrate überschüssiges Alkali durch Ausschütteln mit Wasser, welche Operation infolge der langsamen Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten eine ziemlich zeitraubende war.

Die endlich von Alkali befreite ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Aethers wiederum eine amorphe ölige, braungefärbte, stickstoffhaltige und äusserst scharf schmeckende Masse im Betrage von 45,0 g. Obwohl diese nun nach der vorhergegangenen Behandlung keine Fette oder Fettsäuren mehr enthalten konnte, schieden sich auch diesmal nach einiger Zeit daraus wieder plattenförmige Kristalle ab, deren Menge nach Ueberschichten mit wenig absolutem Alkohol erheblich zunahm. Es war nun möglich, die Kristalle nach Verdünnung der Masse mit wenig Alkohol ohne Substanzverlust durch Absaugen von der Mutterlauge zu trennen und durch Umkristallisieren aus heissem absoluten Alkohol zu reinigen. Hierbei änderte sich die Kristallform:

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chemie. XIV, 600.

es schieden sich beim Erkalten der Lösung nicht Platten, sondern zu Büscheln vereinigte farblose Nadeln ab.

Während die Kristalle vor der Reinigung noch einen scharfen Geschmack hervorriefen, verloren sie diesen durch das Umkristallisieren vollständig und erwiesen sich, nach Lassaigne untersucht, als stickstofffrei; der Schmelzpunkt war 132—133°. Die Vermutung, dass ein Phytosterin vorlag, wurde durch den Ausfall folgender Reaktionen bestätigt: Die Lösung der Kristalle in Chloroform nahm auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine schön rote Farbe an; auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zur Lösung der Kristalle in Essigsäureanhydrid färbte sich diese intensiv rot, das allmählich in Blau und zuletzt in Grün überging (Liebermannsche Reaktion).

Es enthält demnach das ätherische Spilanthesextrakt entweder freie oder an Fettsäuren gebundene Alkohole der Cholesteringruppe, welche natürlich auch durch die Verseifung mittels Natriumäthylat in ätherischer Lösung nicht von dem scharfen Stoffe getrennt werden können. Da sich nach wiederholtem Absaugen der erfolgten Kristallisationen immer wieder von neuem, wenn auch geringere Mengen von Phytosterinkristallen abschieden und auch durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln die völlige Beseitigung des Phytosterins nicht gelang, musste ich nach grossem Zeitverluste die Hoffnung aufgeben, auf dem eingeschlagenen Wege den scharfen Stoff in einheitlicher Form darstellen zu können. Zugleich aber brachten mich diese sowie auch noch spätere Beobachtungen zu der Ueberzeugung, dass die von Walz isolierten Kristalle sicher nichts anderes als mit etwas scharfem Stoff verunreinigtes Phytosterin gewesen sind.

Ehe ich mich nun zu einer anderen Methode der Behandlung des Rohmaterials entschloss, erschien es geboten, zu untersuchen, ob aus dem bis zu der oben bezeichneten Stufe gereinigten Rohmaterial nicht durch die uns heute zu Gebote stehenden chemischen Reagentien Derivate zu gewinnen waren, die weiteren Aufschluss über die Natur der in dem

vorliegenden Gemenge enthaltenen Stoffe geben konnten. Durch Einwirkung von Natriumbisulfit, von Phenylhydrazin und von salpetriger Säure wurde nichts erreicht: es fand keine Reaktion statt, Salpetersäure wirkte stürmisch oxydierend. Auch Brom wirkte, der Lösung der Substanz in Eisessig zugesetzt, energisch, aber ohne Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen ein; das Reaktionsprodukt war aber infolge öliger Konsistenz nicht isolierbar. Jedenfalls konnte auf Grund dieser und mancher anderen Versuche angenommen werden, dass ein besonders reaktionsfähiger Körper — etwa von den Eigenschaften eines Ketons — in der Masse nicht enthalten war. Die Anwesenheit von Phenolen oder Säuren war dem indifferenten Verhalten gemäss gegen Alkali und dem Fehlen einer Eisenchloridreaktion gleichfalls sehr unwahrscheinlich.

Obschon nun von A. Buchner und von Nees von Esenbeck das Vorkommen von flüchtigem Oele in Spilanthes oleracea in Abrede gestellt worden war, schien es doch notwendig, auch diesem Punkte mit Rücksicht auf die Beobachtung von Lassaigne noch näher zu treten, um so mehr, als mir aus meinen aus dem ätherischen Extrakt hergestellten Präparaten immer ein, wenn auch nicht starker, so doch deutlicher aromatischer Geruch aufgefallen war.

Nachdem ein in kleinem Masstabe angestellter Vorversuch ein positives Resultat ergeben hatte, löste ich ca. 40,0 g des wie oben beschrieben dargestellten und gereinigten scharfen harzähnlichen Gemenges in der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols, versetzte mit viel Wasser und unterwarf die milchige Flüssigkeit durch 20 Tage der Destillation mit Wasserdampf. Auf dem Destillate, das niemals deutlich sauer reagierte, zeigten sich bald Oeltropfen. Durch Ausschütteln mit Aether liessen sich im ganzen 8,0 g ätherischen Oeles darstellen. Dasselbe hatte frisch eine schwach grünliche Farbe, einen angenehmen aromatischen Geruch und den charakteristisch brennend-prickelnden Geschmack der Ausgangssubstanz. Da das Oel ausserdem sich auch als stickstoffhaltig erwies, so lag es nahe, anzunehmen,

in ihm endlich den scharfen Stoff des Spilanthes gefunden zu haben. Eine Reaktion auf Schwefel fiel negativ aus. Die zur Orientierung vorgenommenen Analysen ergaben nachstehende Resultate:

I. 0,1570 g gaben 0,1651 H_2O entsprechend 11,68 % H und
0,4510 CO_2 „ 78,34 % C

II. 0,1704 g gaben 0,1751 H_2O entsprechend 11,42 % H und
0,4900 CO_2 „ 78,42 % C

I. 0,32795 g gaben bei 16° C. und 744 mm Barometerstand
7,50 ccm N entsprechend 2,65 % N

II. 0,39375 g gaben bei 16° C. und 747 mm Barometerstand
9,00 ccm N entsprechend 2,64 % N

Um die nähere Beziehung des ätherischen Oeles zu der Schärfe des Spilantheskrautes mit Sicherheit zu ermitteln, war es unumgänglich, grössere Mengen desselben darzustellen:

Da ich auf die Hilfsmittel eines wissenschaftlichen Laboratoriums angewiesen war und ausserdem der Preis der Rohdroge kein ganz geringer ist, so konnten die Versuche natürlich nur in beschränktem Masstabe angestellt werden. Sie sind ausserdem ausserordentlich zeitraubend gewesen, haben mich indessen doch in den Besitz von ca. 100,0 g des ätherischen Oeles gesetzt, einer Menge, an welcher wenigstens die hauptsächlichsten Eigenschaften in erforderlichem Masse studiert werden konnten. Ich lasse zunächst den Bericht über die Ergebnisse aller auf das ätherische Oel bezüglichen Experimente folgen.

Das ätherische Oel von Spilanthes oleracea.

Die Dampfdestillation aus dem Kraute selbst ist bei gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen nicht gut ausführbar. Ich habe daher zweimal das ätherische Extrakt

1. von 27 Kilo trocknen Krautes = 863,0 g (3,19 %),
2. von 30 Kilo trocknen Krautes = 1000,0 g (3,40 %),

der Dampfdestillation, jedesmal in zwei getrennten Destillationsapparaten und 7 Wochen lang unterworfen. Die Aus-

beute belief sich im ersten Falle auf 56,0 g Oel (0,207 % des Krautes), im zweiten auf 34,0 g (0,115 % des Krautes), dürfte sich aber im Fabrikbetriebe noch erheblich vermehren lassen.

Da von frischem Kraute ein höherer Gehalt an flüchtigem Oele zu erwarten war, so habe ich auch einmal das Oel aus 9,5 Kilo der frischen Droge dargestellt. Auch hier musste ich schliesslich vorher zur Bereitung eines ätherischen Extraktes schreiten, woraus in Summa 8,1 g Oel (0,085 % des frischen Krautes, auf trocknes Kraut berechnet 0,27 %) erzielt wurden. In seinen Eigenschaften stimmte das aus frischem Kraute bereitete Oel mit dem aus getrockneten vollständig überein.

Bei zwei quantitativen Bestimmungen des Stickstoffs nach Dumas ergaben:

I. 0,3030 g gaben bei 16° C. und 752 mm Barometerstand
5,18 ccm N entsprechend 2,00 % N

II. 0,4040 g gaben bei 14° C. und 758 mm Barometerstand
6,80 ccm N entsprechend 1,90 % N

Ehe ich zur Rektifikation einer grösseren Menge des Oeles schritt, habe ich zunächst noch einige Beobachtungen mit den 56,0 g Rohöl der ersten Darstellung angestellt.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Werte:

0,4116 g gaben 0,4378 H_2O entsprechend 11,82 % H
1,2235 CO_2 „ 81,06 % C

0,4510 g gaben bei 15,5° C. und 745 mm Barometerstand
9,35 ccm N entsprechend 2,40 % N

Eine Methoxyluntersuchung nach Zeisel gab ein negatives Resultat.

Weiterhin wurde ermittelt, ob Ausschütteln des Rohöles mit 2 % wässeriger Chlorwasserstoffsäure (nachheriges Waschen mit Wasser und Trocknen im Wasserstoffstrome) den Stickstoffgehalt des Oeles beeinflusste. Die Analyse ergab, dass dies in erheblichem Masse nicht der Fall ist.

0,2340 g gaben bei 15° C. und 746 mm Barometerstand
4,30 ccm N entsprechend 2,13 % N

Die durch einen Luftstrom von Aether befreite, zum Ausschütteln des Oeles verwendete wässerige Salzsäure gab auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid nur eine ganz schwache Trübung.

Endlich wurde durch das Rohöl, um etwa anhaftende Reste von Aether zu entfernen, bei 40—50 ° ein Strom trockenen Wasserstoffgases geleitet und dasselbe nochmals der Elementaranalyse unterworfen.

I. 0,3325 g gaben	0,3563 H_2O	entsprechend	11,90 %	H
	1,0047 CO_2	„	82,40 %	C
II. 0,3409 g „	0,3677 H_2O	„	11,98 %	H
	1,0297 CO_2	„	82,38 %	C
III. 0,4048 g „	0,4409 H_2O	„	12,10 %	H
	1,2246 CO_2	„	82,51 %	C

Ferner ergab die Molekulargewichtsbestimmung nach Baumann und Fromm in Naphtalin ausgeführt folgende Werte:

I. 0,2327 g in 10,0 Naphtalin gelöst gaben eine Depression von 0,75°, entsprechend dem Molekulargewichte 223.

II. 0,1461 g gaben eine Depression von 0,49° entsprechend dem Molekulargewichte 208

Der Mittelwert dieser Bestimmungen ist 215. Das spezifische Gewicht bei 16° C. 0,847. Bei einem Polarisationsversuche zeigte das Oel im Dezimeterrohre ein Ablenkung von + 1,85 °.

Da das Oel in diesem Zustande eine schwach saure Reaktion zeigte, habe ich es vor der Rektifikation noch wiederholt mit Kalilauge von 2 % ausgeschüttelt. Aus letzterer schied Schwefelsäure einen verschwindend geringen Niederschlag ab.

Das nunmehr völlig neutrale, von neuem sorgfältig getrocknete Oel wurde im Vakuum rektifiziert. Bei einem Barometerdruck von 35 mm gab eine Oelmenge von 32,3 g folgende Fraktionen:

Unter 135°	wenige Tropfen	Vorlauf,
von 136—145°	2,1 g	Destillat,
„ 145—155° (151°)	27,0 g	„
160—190°	1,0 g	„
Rückstand	2,0 g.	

Die zwischen 145—155° bei 35 mm übergegangene Hauptfraktion (84,4% der Gesamtmenge) roch schwächer aromatisch als das Rohöl, hatte den scharfen Geschmack des letzteren vollständig verloren und erwies sich nach LASSAIGNE untersucht als stickstofffrei. Auch die vorher vorhandene geringfügige optische Aktivität war verschwunden.

Bei Atmosphärendruck siedete das Oel bei 245°. Das spezifische Gewicht betrug bei 16° C. 0,846.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werte:

I. 0,2345 g gaben	0,2708 H_2O	entsprechend	12,83 %	H
	0,7271 CO_2	„	84,56 %	C
II. 0,2880 g „	0,3361 H_2O	„	12,97 %	H,
	0,8970 CO_2	„	84,94 %	C

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach BAUMANN und FROMM in Naphtalin ausgeführt, zeigte, dass 0,4827 g Substanz, in 10,0 g Naphtalin gelöst, eine Depression von 1,63° gaben. Dies entspricht einem Molekulargewichte von 268.

Die bis jetzt festgestellten Eigenschaften des Hauptanteiles des ätherischen Spilanthesöles lassen zur Genüge erkennen, dass eines der bekannten Terpene $C_{10}H_{16}$ oder ein Sauerstoffderivat eines solchen $C_{10}H_{16}O$ in demselben nicht wohl enthalten sein kann. Gegen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ spricht schon der hohe Siedepunkt; gegen eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{16}O$, welche nur 78,9% C verlangt, der hohe Kohlenstoffgehalt. Auch ein Sesquiterpen oder ein Sauerstoffderivat $C_{15}H_{24}O$ kann auf Grund der Analysenergebnisse mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Berechnet man aus den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffprozenten eine Formel, so gelangt man zu $C_{43}H_{78}O$ und hier widersprechen dann wieder die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung, welche mit dem bisher reinsten Präparat nur 268 ergeben haben.

Es lag daher die Vermutung nahe, dass ein Kohlenwasserstoff vorliegt und dass die für einen solchen noch zu niedrigen Kohlenstoffwerte durch geringfügige Verunreinigungen bedingt sind.

Eine weitere Reinigung des Oeles durch wiederholte Rektifikation versprach von vornherein wenig Erfolg. Es ist allgemein bekannt, wie wenig vollständig die Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen auf diesem Wege gelingt.

Die genauere Untersuchung des Oels ergab, dass es gegen salpetrige Säure indifferent ist und auch auf Phenylhydrazin nicht reagiert. Mit Brom verbindet es sich zwar, das Bromprodukt ist aber von öliger Beschaffenheit und soll später noch genauer beschrieben werden.

Auch von metallischem Natrium wird das Oel in absolut ätherischer Lösung sofort angegriffen. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung erfolgt Dunkelfärbung und die Abscheidung eines voluminösen Niederschlages. Nach beendigter Reaktion kann der Reaktionsmasse durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether in wenig veringerter Menge ein Oel von fast unveränderter Zusammensetzung wieder entzogen werden.

0,2750 g gaben 0,3196 H_2O entsprechend 12,91 % H
0,8541 CO_2 „ 84,70 % C

In der wässerig alkalischen Lösung befanden sich minimale Mengen einer durch Säuren fällbaren Substanz, wahrscheinlich einer Säure. Da die Reaktion aber nicht vollständig abläuft, das wiedergewonnene Oel vielmehr, wenn auch in schwächerem Grade, von neuem bei wiederholter Einwirkung von Natrium angegriffen wird, konnte das Verhalten zur definitiven Reinigung des vermuteten Kohlenwasserstoffes nicht ausgenutzt werden. Dies gelang befriedigend durch die Anwendung von Permanganat, wenn auch mit sehr erheblichem Materialverlust.

Sowohl das Rohöl als auch die daraus erhaltene Hauptfraktion reduzieren schon in der Kälte sofort Permanganatlösung; aber auch hier ist die Reaktion in der Kälte schwierig zu Ende zu führen. Die Reinigung durch Oxydation gelang schliesslich auf folgende Weise: Das Oel wurde unter successivem Zusatze einer Permanganatlösung und häufigem Umschütteln so lange auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, bis eine abfiltrierte Probe die rote Farbe längere Zeit bei-

behielt. Hierbei wurden für 1,0 g Oel 2,05 g Permanganat verbraucht. Nach beendeter Oxydation wurde der Braunstein von der alkalisch reagierenden Flüssigkeit abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und hierauf in Wasser verteilt mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Bei der letzteren Prozedur sind Verluste unvermeidlich, weil sich das Braunsteingemenge sehr schwierig und unvollständig mit Aether erschöpfen lässt.

Das alkalische Braunsteinfiltrat enthielt eine organische Säure, von welcher sich durch Ansäuern und Ausäthern leider nur eine eben zur Schmelzpunktbestimmung und Anstellung einiger Reaktionen ausreichende Menge isolieren liess. Die Säure aus heissem Wasser umkristallisiert — farblose zu Büscheln vereinigte Nadeln — schmolz glatt bei 180°, löste sich leicht in Ammoniak und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung gab mit Silbernitrat und Kupfersulfat kristallinische, mit Baryumchlorid einen amorphen Niederschlag. Näheren Aufschluss über die Natur der Säure können nur erneute Untersuchungen bringen, für welche mir das Material fehlte.

Das bei der Oxydation unangegriffene Oel ergab nun nach einmaliger Rektifikation, wobei es unter einem Drucke von 25 mm bei der Temperatur von 135—138° überging, für einen Kohlenwasserstoff befriedigende Analysenwerte. Bei normalem Drucke war der Siedepunkt 220—225°.

Das nochmals ermittelte spezifische Gewicht betrug bei $15^0 = 0{,}845$. In seinem sonstigen Verhalten war das Oel nur insofern von dem vor der Permanganatbehandlung verschieden, als es von diesem Reagenz auch in der Hitze nicht mehr angegriffen wurde. Die Hauptfraktion des Rohöles war demnach mit geringen Mengen eines sauerstoffhaltigen Anteils verunreinigt gewesen, welche die früheren Analysenresultate beeinflussten und durch die Permanganatbehandlung von dem die Hauptmenge bildenden, gegen Permanganat indifferenten Kohlenwasserstoff getrennt worden sind.

Die Elementaranalyse wurde im Bajonettrohr ausgeführt.

I. 0,1990 g	gaben	0,2523 H_2O	entsprechend	14,09 % H
		0,6247 CO_2	„	85,62 % C
II. 0,1714 g	„	0,2180 H_2O	„	14,13 % H
		1,5379 CO_2	„	85,59 % C

Berechnet für $C_{15} H_{30}$	Gefunden: I.	II.
C = 85,71	85,62	85,59
H = 14,28	14,09	14,13

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde wieder nach Baumann und Fromm in Naphtalin ausgeführt.

I. 0,2230 g in 10,0 g Naphtalin gelöst, gaben eine Depression von 0,77° entsprechend dem Molekulargewichte 202,72.

II. 0,1320 g gaben eine Depression von 0,46° entsprechend der Molekulargrösse von 200,86.

Der Mittelwert dieser Bestimmungen ist 201.

Für den Kohlenwasserstoff $C_{15} H_{30}$ ist berechnet 210.

Wie ersichtlich führen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel $C_{15} H_{30}$. Der Kohlenwasserstoff, welcher mit keinem der wenigen von dieser Zusammensetzung bereits bekannten identisch ist, mag als Spilanthen bezeichnet werden.

Der Annahme eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes entspricht das Verhalten des Spilanthens gegen Brom.

Die Chloroformlösung des Spilanthens wurde unter Kühlung tropfenweise mit Brom versetzt. Die ersten Tropfen des Haloids verwandelten die ursprünglich hellgelbe Farbe der Lösung in ein schönes Dunkelblau, das auf ferneren Bromzusatz allmählich in Violett und zuletzt in Braun überging. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff konnte während des ganzen Verlaufs der Reaktion nicht wahrgenommen werden. Ueberschüssiges Brom und Chloroform liess ich an der Luft verdunsten, nahm dann den dickflüssigen Rückstand in Aether auf und wusch die ätherische Lösung bis zum Schwinden der Bromreaktion mit Wasser. Die hierauf mit calciniertem Glaubersalz getrocknete Lösung hinterliess ein gelbes dickliches Oel, dessen Analyse zwar nicht genau, aber doch sehr annähernd für die Addition von 2 Atomen spricht.

0,2090 g gaben 0,2188 Ag Br. entsprechend 44,44 % Br.

Berechnet für $C_{15} H_{30} Br_2$	Gefunden:
Br = 43,24	44,44

Die Untersuchung des bei der ersten Rektifikation des Rohöls im Vakuum im Kolben verbliebenen Rückstandes von 2,0 g — einer etwas brenzlich riechenden braunen harzigen Masse von noch deutlichem scharfem Geschmacke — ergab die Anwesenheit von Stickstoff. Ein kleiner Teil davon löste sich in Kalilauge von 1 %. Aus dieser Lösung schieden sich auf Zusatz von Schwefelsäure sehr kleine Mengen, wahrscheinlich einer Fettsäure, ab.

In dem alkaliunlöslichen Teile wurde der Stickstoff bestimmt.

0,4322 g gaben bei 12° C. und 750 mm Barometerstand 10,10 ccm N entsprechend 2,76 % N

Da das der Rektifikation unterworfene Rohöl 2,4 % Stickstoff enthielt, so ist bei der geringen Zunahme des Stickstoffgehaltes im Rückstande anzunehmen, dass der stickstoffhaltige Gemengteil des Rohöls bei der Destillation eine teilweise Zersetzung erlitten hat und der Stickstoff teilweise in flüchtiger Form entwichen ist. Irgend welche charakteristische Stoffe liessen sich aus der kleinen Menge des alkaliunlöslichen Harzes nicht abscheiden.

Die bisher mitgeteilten Untersuchungen hatten also zur Auffindung eines flüchtigen Oeles im Kraute von Spilanthes oleracea und auch insofern zu einer Bestätigung der Angabe von Lassaigne geführt, als dieses Oel im rohen Zustande einen scharfen Geschmack von gleicher Qualität wie derjenige des Krautes besitzt. Trotzdem kann aber dieses Oel nicht als der natürliche Träger dieser Geschmackswirkung angesehen werden. Es ist vielmehr klar, dass dieser scharfe Stoff wohl nur in geringem Grade die Eigenschaft besitzt, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein und daher, bei der Wasserdampfdestillation in nicht unerheblicher Menge von den Dämpfen mitgerissen, zu einer Verunreinigung des flüchtigen Oeles beiträgt.

War so auch ein gewisser Fortschritt in der Kenntnis der Chemie von Spilanthes oleracea gemacht, so konnte doch über die chemische Natur der Schärfe der Pflanze immer noch nichts ausgesagt werden und waren weitere Untersuchungen hinsichtlich derselben unerlässlich.

Der Mitteilung meiner weiteren diesem Zwecke gewidmeten Versuche möchte ich zunächst noch einige Daten über einen zweiten cholesterinartigen Körper vorausschicken, den ich bei der weiteren Verarbeitung des bereits durch Wasserdampfdestillation von flüchtigem Oel befreiten ätherischen Extraktes auffand. Ich behandelte dasselbe wie früher angegeben mit Tierkohle, entfernte die Fette durch Verseifung mit Natriumäthylat und reinigte endlich durch Petroläther. Die aus diesem Lösungsmittel wiederum wie in früheren Fällen neben dem scharfen Stoff zum Vorschein gekommenen Kristalle waren von vornherein nadelförmig und liessen sich verhältnismässig leicht isolieren. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin schmolzen sie bei 175—178°. Trotz des für einen Cholesterinkörper auffallend hohen Schmelzpunktes gehört die Substanz doch wohl nach ihren Reaktionen und ihrer elementaren Zusammensetzung der Cholesteringruppe an. Ihre Chloroformlösung nahm auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung und Fluorescenz an und auch die Liebermannsche Reaktion mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure verlief wie bei Cholesterin. In Chloroformlösung (1,506%) wurde Rechtsdrehung ($\alpha + 1{,}6$) konstatiert.

Die Analyse ergab:

0,1509 g gaben 0,1592 H_2O entsprechend 11,72% H
0,4626 CO_2 „ 83,60% C

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26} H_{44} O$	
C = 83,87	83,60
H = 11,82	11,72

Ich bin dieser Art von Cholesterin bei keinem meiner späteren Versuche wieder begegnet.

Die Isolierung des scharfen Stoffes war bis jetzt immer an dem Umstand gescheitert, dass derselbe von dem Phytosterin nicht befriedigend getrennt werden konnte.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass die Schärfe dem ätherischen Extrakte schon durch verdünnten Alkohol leicht vollständig entzogen werden kann, von welchem Fett und cholesterinartige Körper jedenfalls nur in geringer Menge gelöst werden, habe ich eine Portion des durch Destillation von den flüchtigen Anteilen befreiten ätherischen Extraktes durch wiederholtes Schütteln mit Alkohol von 70 vol. % vollständig erschöpft und aus den Auszügen schliesslich wiederum eine amorphe intensiv scharf schmeckende Substanz erhalten. Zur Beseitigung darin etwa noch vorhandener geringer Fettmengen digerierte ich die Masse längere Zeit mit wässeriger Kalilauge von 10 % und nahm sie hierauf wieder in Aether auf. Trotz all dieser Vorkehrungen schieden sich aber auch diesmal aus dem Destillationsrückstand des Aethers reichliche Mengen der Phytosterinkristalle ab. Ich versuchte diesmal die Abscheidung dieser Substanz auf einfachere Weise durch Aufstreichen der mit Kristallen durchsetzten Masse auf Fliesspapier, Abpressen der Kristalle und Extraktion des zerschnittenen, den amorphen Anteil enthaltenden Fliesspapiers im Soxlethschen Apparat mit Aether zu bewirken. Dies wurde so oft wiederholt, als sich aus dem Rückstand der Aetherlösungen nach längerem Stehen noch Kristalle abschieden. So gelangte ich wenigstens zu einer kleinen Menge eines Präparates, das sicher kein Fett mehr enthielt, und in welchem auch Phytosterin kaum mehr in grösserer Menge enthalten sein konnte; wenigstens schieden sich daraus auch nach längerer Zeit keine Kristalle mehr ab.

Den Stickstoffgehalt des Präparates ermittelte ich durch die Analyse.

I. 0,2658 g gaben bei 20° C. und 746 mm Barometerdruck 9,70 ccm N entsprechend 4,17 % N

II. 0,3406 g gaben bei 18° C. und 748 mm Barometerstand 12,40 ccm N entsprechend 4,21 % N

Während früher (vergl. pag. 12) bei der Analyse der noch reichlich phytosterinhaltigen Substanz ein Stickstoffgehalt von nur 1,5 % konstatiert wurde, war dieser in dem in oben beschriebener Weise gereinigten Stoffe fast auf das dreifache (4,2 %) gestiegen und ich konnte sonach hoffen, doch noch zu einem einigermassen einheitlichen Präparat zu gelangen.

Da wiederum alles Material bei den Versuchen aufgebraucht war und neue Mengen von Rohdroge in Arbeit genommen werden mussten, sah ich zunächst in einem mit 10 Kilo Kraut angestellten Versuch von der Aetherextraktion ganz ab und behandelte die Droge in der Destillierblase längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wasserbades mit Alkohol von 60 %. Der jeweils überdestillierte Alkohol wurde in die Destillierblase zurückgegossen. Auch auf diese Weise kann der scharfe Stoff dem Kraute ziemlich vollständig entzogen werden.

Die Pflanzenteile wurden nach Beendigung der Digestion gut abgepresst und von den gesammelten Auszügen der Alkohol abdestilliert. Hierbei schied sich aus einer wässrigen Flüssigkeit eine harzartige Masse von sehr scharfem Geschmacke ab; diese digerierte ich behufs Beseitigung von Fett kurze Zeit mit alkoholischem Kali von 10 %, versetzte dann mit viel Wasser, verjagte den Alkohol auf dem Dampfbade und schüttelte endlich mit Aether aus. Der Destillationsrückstand zeigte diesmal zunächst auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure keine Neigung zur Kristallisation.

Die Analyse ergab:

0,2523 g gaben bei 20° C. und 744 mm Barometerstand 7,50 ccm N entsprechend 3,39 % N

0,2385 g gaben 0,2249 H_2O entsprechend 10,48 % H
0,6470 CO_2 „ 73,98 % C

In früheren Versuchen konnte wiederholt durch Ligroin- und Petrolätherbehandlung ein wenig scharf schmeckender Anteil entfernt werden. Ich unterwarf auch das neue Präparat dieser Behandlung und wiederholte dann die Analyse:

0,2565 g gaben bei 20° C. und 746 mm Barometerstand 7,45 ccm N entsprechend 3,33% N.

0,2400 g gaben 0,2316 H_2O entsprechend 10,72% H
0,6621 CO_2 „ 75,24% C

Es war also der Stickstoffgehalt durch die Petroläther-behandlung gar nicht beeinflusst worden, der Kohlenstoff-gehalt hatte etwas zugenommen.

Durch alle bisherigen Versuche gewarnt, glaubte ich die Abwesenheit von Phytosterin noch nicht mit Gewiss-heit annehmen zu dürfen und behandelte nun die Masse mit wenig absolutem Alkohol. In der Tat trat nun nach einiger Zeit eine allerdings im Vergleich mit den früheren Fällen wenig reichliche Kristallisation ein. Diesmal gelang die Isolierung der Kristalle durch Behandlung mit Alkohol von 70%. Dass Phytosterin vorlag, ergab sich aus dem Schmelz-punkt (133°) und den mehrfach erwähnten Reaktionen.

Nach Abtrennen der Kristalle analysierte ich den scharfen Körper von neuem.

I. 0,2686 g gaben 0,2495 H_2O entsprechend 10,32% H
0,7387 CO_2 „ 75,00% C
II. 0,2793 g „ 0,2619 H_2O „ 10,42% H
0,7669 CO_2 „ 74,89% C

I. 0,4733 g gaben bei 20° C. und 752 mm Barometerstand 14,25 ccm N entsprechend 3,47% N

II. 0,3836 g gaben bei 20° C und 752 mm Barometerstand 11,60 ccm N entsprechend 3,48% N

Einen letzten Versuch der Darstellung des scharfen Stoffes führte ich im wesentlichen nach dem zuletzt an-gegebenen Verfahren (nur mit der Modifikation, dass ich nicht die Droge selbst, sondern wiederum ihr ätherisches Extrakt mit Alkohol von 60% auszog) mit 20 Kilo trockenen Krautes aus.

Der in der wiederholt beschriebenen Weise gereinigte scharfe Stoff, welchen ich als Spilanthol bezeichne, zeigte diesmal, auch nach Behandlung mit wenig absolutem Alkohol und nach monatelangem Stehen keine Spur einer Kristall-bildung und ergab dementsprechend auch bei den Analysen höhere Stickstoff- und Kohlenstoffprozente.

I. 0,2434 g gaben bei 15° C. und 742 mm Barometerstand 11,20 ccm N entsprechend 5,32 % N

II. 0,2555 g gaben bei 15° C. und 748 mm Barometerstand 11,80 ccm N entsprechend 5,38 % N

I. 0,2136 g gaben 0,2039 H_2O entsprechend 10,61 % H
0,5921 CO_2 „ 75,60 % C

II. 0,2845 g gaben 0,2712 H_2O „ 10,59 % H
0,7873 CO_2 „ 75,47 % C

Ich glaube alle zu Gebote stehenden Mittel angewandt zu haben, um zu einem einheitlichen Produkte zu gelangen. Die Eigenschaften des hier vorliegenden Stoffes — seine Konsistenz, Unfähigkeit zu kristallisieren, seine Indifferenz verschiedenen Reagentien gegenüber — bringen es mit sich, dass ein strikter Beweis der Einheitlichkeit hier zunächst nicht möglich ist.

Die Ergebnisse der Analyse lassen sich mit Berücksichtigung der Resultate von dem letzten reinsten Praeparat in die Formel $\mathbf{C_{37}\,H_{64}\,N_2\,O_3}$ zusammenfassen.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{37}\,H_{64}\,N_2\,O_3$	I.	II.
C = 76,02	75,60	75,47
H = 10,95	10,61	10,59
N = 4,79	5,38	5,32

Es mag an dieser Stelle auch die Zusammenstellung der schon früher angeführten Probe-Analysen des scharfen Stoffes in seinen verschiedenen Reinheitsstufen Platz finden.

			% N	% C	% H
1.	Präparat (mit Phytosterinkristallen)		1,5		
2.	„ (durch Abpressen der Kristalle	a.	4,17		
	gereinigt)	b.	4,21		
3.	„ (mit 60 % Alkohol hergestellt,	a.	3,33	75,24	10,72
	phytosterinhaltig)	b.	3,47	75,00	10,32
		c.	3,48	74,89	10,42
4.	„ (mit 60 % Alkohol hergestellt,	a.	5,38	75,60	10,61
	phytosterinfrei)	b.	5,32	75,47	10,59

Die Eigenschaften des Spilanthols fasse ich in nachstehenden Notizen nochmals kurz zusammen: es ist ein rötlich braun gefärbter Körper von dicker Sirupskonsistenz und schwachem eigenartigen Geruch. Auf der Zunge und den

Lippen, nicht aber auf der äusseren Haut, verursachen schon sehr kleine Mengen zunächst einen sehr eigentümlichen, schwer zu beschreibenden Geschmack, dann starkes Brennen, gefolgt von einem nicht unangenehmen und längere Zeit anhaltendem Gefühle des Prickelns und Ameisenlaufens nur in den direkt mit dem Stoff in Berührung gekommenen Schleimhautstellen.

Eine auffallende Vermehrung der Speichelabsonderung habe ich nicht wahrgenommen. Mit dem Geschmacke des Pfeffers haben die durch Spilanthol in der Mundhöhle hervorgerufenen Empfindungen nicht die geringste Aehnlichkeit.

Spilanthol ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Xylol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Ligroin, etwas weniger und langsamer in Petroläther. In reinem Wasser, verdünnten Säuren, verdünnten und konzentrierten Lösungen von Aetzalkalien und Alkalikarbonaten ist es höchstens in Spuren löslich; auch scheint es bei Anwesenheit anderer flüchtiger Körper etwas mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Im übrigen ist es weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid keine Farbenveränderung und verhält es sich ebenso negativ gegen alkoholische Lösungen von Gerbsäure, Pikrinsäure, Bleiacetat und Diazoamidobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt Dunkelfärbung, rauchende Salpetersäure explosionsartig heftige Oxydation. Auch bei sehr starker Abkühlung ändert Spilanthol seine Konsistenz wenig und kristallisiert es nicht. Gegen wässriges Alkali ist es auch in der Hitze beständig. Brom wird von Spilanthol reichlich und unter ähnlichen Erscheinungen wie vom Spilanthen aufgenommen; Bromwasserstoffentwicklung findet nicht statt. Die Chloroformlösung des Spilanthols färbt sich anfangs auf Bromzusatz intensiv grün; später geht die Farbe in Braun über. Das wahrscheinlich additionelle Bromderivat war amorph, ölig und zur Analyse schwierig zuverlässig zu reinigen. Ich habe daher von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Das Spilanthol, nach Zeisel untersucht, erwies sich als methoxylfrei. Auch zeigte dasselbe keine optische Aktivität.

Metallisches Natrium wirkt auf Spilanthol in ätherischer Lösung unter ähnlichen Erscheinungen ein wie auf Spilanthen. Unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schied sich ein Niederschlag ab. Die Eigenschaften des nach Beendigung der Reaktion durch Ausäthern in alkalischer Lösung wiedergewonnenen Körpers waren wenig von denen des Spilanthols verschieden, nur war der Geschmack jetzt weniger scharf als bitter. Auch die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung war wenig von derjenigen des Ausgangsmaterials abweichend. Offenbar war nur ein Teil der angewandten Substanz in Reaktion getreten. Der bei der Einwirkung des Natriums gebildete Niederschlag war abfiltriert worden; er löste sich leicht in Wasser und enthielt eine Säure in sehr geringer Menge. Die erhaltene Menge reichte eben zur Herstellung des Silbersalzes aus. (Fällung der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat.) Davon gaben 0,2671 g = 0,0774 Ag entsprechend 28,96 %.

Buchheim glaubte, wie im Anfange dieser Arbeit erwähnt ist, aus seinem Pyrethrin, das er für identisch mit dem scharfen Stoffe des Spilantheskrautes hält, durch energische Einwirkung von alkoholischem Kali Piperidin erhalten zu haben.

Es erübrigte, das Spilanthol auch in dieser Beziehung noch genauer zu untersuchen.

Von verschiedenen Wegen die ich einschlug, um einen stickstoffhaltigen Komplex aus dem Spilanthol abzuspalten, haben sich nur zwei als gangbar erwiesen, nämlich die von Buchheim selbst angewandte Methode der Einwirkung von alkoholischem Kali, und besser noch als diese, die Einwirkung von rauchender Salzsäure bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr.

Im ersteren Falle erhitzte ich die Lösung von 1 Teil Spilanthol in 5 Teilen absoluten Alkohol mit 2 Teilen Aetzkali 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Von der mit Wasser verdünnten und mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Reaktionsmasse destillierte ich den Alkohol ab, filtrierte von kleinen Mengen abgeschiedenen Harzes

ab und unterwarf dann das mit überschüssiger Kalilauge versetzte Filtrat der Destillation mit Wasserdampf; das stark alkalisch reagierende und ammoniakalisch riechende Destillat fing ich teils in reinem Wasser, teils in vorgelegter verdünnter Salzsäure auf.

Bei der Spaltung mittels Salzsäure löste ich 1 Teil Spilanthol in $^1/_2$ Teil mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols, fügte 3 Teile rauchender Salzsäure hinzu und erhitzte die Mischung 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 150°.

Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser verdünnt, auf dem Dampfbad die geringe Menge Alkohol verjagt, hierauf die saure Lösung von den harzigen Abscheidungen abfiltriert und gut mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die mit Natronlauge stark alkalisch gemachte wässrige Flüssigkeit unterwarf ich wie bei dem anderen Verfahren der Destillation mit Wasserdampf.

Das Resultat war bei beiden Methoden im wesentlichen das gleiche, die Ausbeute an Base bei der Salzsäurespaltung eine etwas bessere. Der Stickstoff wird bei der Spaltung sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung vollständig in Form der flüchtigen Base abgespalten. Die von dieser getrennten Spaltungsprodukte waren in allen Fällen stickstofffrei.

Aus dem mit Salzsäure möglichst genau neutralisiertem Destillat gewann ich das Hydrochlorat der Base in Gestalt einer kaum hygroskopischen farblosen Salzmasse, welche leicht durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether analysenrein erhalten werden konnte. Die Menge der abdestillierten Base betrug in zwei Fällen aus 3,0 resp. 10,0 g Spilanthol 1,12 resp. 3,50 g (als Hydrochlorat gewogen).

Da die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte identisch waren, ist eine gesonderte Beschreibung derselben überflüssig.

Die wässrige Lösung der freien Base roch ammoniakalisch, ähnlich wie Piperidin. Mit Silbernitrat gab sie einen schönen Silberspiegel, Kupfersulfatlösung erzeugte einen blauen Nieder-

schlag. FEHLINGsche Lösung wurde weder in der Kälte noch in der Hitze reduziert.

Leider war mein Material nicht hinreichend, um die Siedepunktsbestimmung der freien Base ausführen zu können.

Das sorgfältig, wie oben angegeben, gereinigte Hydrochlorat kristallisierte in feinen farblosen kristallwasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 163° (nicht korrigiert), war sehr leicht löslich in Wasser und Spiritus, fast unlöslich in Aether.

Reaktionen: In konzentrierter wässriger Lösung gab:

Quecksilberchlorid:	Keine Reaktion
Pikrinsäure:	desgl.
Pikrinsaures Natrium:	„
Jod-Jodkalium:	„
Kaliumcadmiumjodid:	„
Kaliumquecksilberjodid:	„
Kaliumwismutjodid:	rote Prismen
NESSLERS Reagenz:	starken weissen Niederschlag
MILLONS „ :	desgl.
Ferrocyankali:	Keine Reaktion
Platinchlorid:	nur in konzentrierter Lösung ein kristallinischer Niederschlag
Goldchlorid:	desgl.

Ein mit rauchender Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wurde nicht gefärbt, weder von der wässrigen Lösung, noch von den Dämpfen des Hydrochlorats.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Werte:

I. 0,1737 g gaben 0,1669 H_2O entsprechend 10,67 % H
0,2800 CO_2 „ 43,97 % C
II. 0,1520 g „ 0,1508 H_2O „ 11,03 % H
0,2455 CO_2 „ 44,05 % C
III. 0,1780 g „ 0,1786 H_2O „ 11,15 % H
0,2867 CO_2 „ 43,92 % C

0,1299 g gaben bei 15° C. und 750 mm Barometerstand 14,45 mm N
entsprechend 13,01 % N

0,1531 g gaben 0,1992 Ag Cl entsprechend 32,17 % Cl
0,1768 g „ 0,2332 Ag Cl „ 32,61 % Cl

Das Platindoppelsalz der Base scheidet sich aus der stark konzentrierten wässrigen Lösung des Hydrochlorats auf

Zusatz konzentrierter Platinchloridlösung in Form sehr charakteristischer hellgoldgelber sechsseitiger Tafeln ab. Da es in Wasser ziemlich löslich ist, müssen behufs Erzielung einer guten Ausbeute die jeweiligen Mutterlaugen der abgesaugten Kristalle längere Zeit im Exsikkator zur weiteren Kristallisation stehen gelassen werden. Aus wenig heissem Wasser kann das Doppelsalz umkristallisiert werden.

Aus alkoholischer Lösung des Hydrochlorats scheiden sich auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid die gleichen sechsseitigen Tafeln des Doppelsalzes ab, das in Alkohol viel schwieriger als in Wasser löslich ist. Umkristallisieren aus heissem Alkohol ist wegen der erforderlicheu grossen Menge des Lösungsmittels und unvollständiger Wiederabscheidung der Verbindung aus der verdünnten Lösung nicht vorteilhaft. Ich habe mich davon überzeugt, dass das hier vorliegende Platindoppelsalz nicht wie das des Piperidins[1]) Kristall-Alkohol bindet.

Der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes liegt nach zahlreichen Bestimmungen konstant bei 232—235°. Bei 210° färben sich die Kristalle etwas dunkler, bei 233° tritt plötzliches Aufschäumen ein.

Die Analysen des Salzes gaben folgende Werte:

I. 0,1800 g gaben 0,0677 H_2O entsprechend 4,18 % H
0,1157 CO_2 „ 17,53 % C
II. 0,1437 g „ 0,0634 H_2O „ 4,90 % H
0,0915 CO_2 „ 17,86 % C
III. 0,3872 g „ 0,1816 H_2O „ 4,34 % H
0,2159 CO_2 „ 17,47 % C

0,1651 g gaben bei 14° C. und 749 mm Barometerstand 6,80 ccm N entsprechend 4,83 % N

0,1673 g gaben 0,2567 Ag Cl entsprechend 37,94 % Cl

0,2131 g gaben 0,0743 Pt entsprechend 34,86 % Pt

0,1338 g „ 0,0470 Pt „ 35,12 % Pt

Die Ergebnisse meiner Analysen, welche auf eine Base von der Formel $C_4H_{11}N$ stimmen, sind in beifolgenden Tabellen den für Piperidin und Pyrrolidin berechneten Werten gegenübergestellt.

---

[1]) Liebigs Annalen 237, 241.

I. Die Hydrochlorate

	des Piperidin	des Pyrrolidin	Berechnet für $C_5H_{11}N.HCl$	Gefunden I.	II.	III.	Im Mittel
% C	49,83	44,65	43,83	43,97	44,05	43,92	43,98
% H	9,87	9,30	10,95	10,67	11,03	11,15	10,95
% Cl	29,22	33,02	32,42		32,17	32,61	32,39
% N	11,52	13,02	12,80		13,01		13,01

II. Die Platindoppelsalze

	des Piperidin	des Pyrrolidin	Berechnet für $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	III.	Im Mittel
% C	20,68	17,39	17,26	17,53	17,86	17,47	17,45
% H	4,13	3,62	4,31	4,18	4,90	4,34	4,47
% Cl	36,72	38,58	38,30		37,94		37,94
% Pt	33,62	35,32	35,07	34,86	35,12		34,99
% N	4,83	5,07	5,03		4,83		4,83

In der Tabelle III folgt die Zusammenstellung der Schmelzpunkte.

III. Die Schmelzpunkte

	des Piperidin	des Pyrrolidin	der Spilanthol-Base
Chlorhydrat:	237°	keine Angaben [4]	163°
Platindoppelsalz:	198—200° [1] 195—196° [2]	190—200° [5]	232—235°
Golddoppelsalz:	206° [3]	206° [6]	154—156°

[1] Berliner Berichte **14**, 1857
[2] Liebigs Annalen **237**, 236
[3] Berliner Berichte **19**, 782
[4] Berliner Berichte **20**, 443
[5] „ „ **20**, 2215
[6] „ „ **24**, 3234

Aus diesen Zahlen ist mit voller Sicherheit zu entnehmen, dass die aus dem Spilanthol entstehende Base weder Pyrrolidin noch Piperidin sein kann und dass daher R. Buchheims Annahme, dass die Schärfe des Spilanthols zur Gruppe des Piperins gehört, irrtümlich und unhaltbar ist.

Es war nun zu entscheiden, ob etwa die Spilanthesbase mit einer der bereits bekannten Basen der Formel $C_4H_{11}N$ identisch ist.

Ich lasse nachstehend eine kurze Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Daten aus der Literatur folgen:

I.	n. Butylamin:	Chlorhydrat F. P. 195° [1])
II.	sec. Butylamin:	Keine Schmelzpunkte angegeben [2])
III.	iso Butylamin:	Chlorhydrat F. P. 160° [3])
		Platindoppelsalz a) F. P. 200°, b) 225° [4])
		Golddoppelsalz F. P. 131—135° [5])
IV.	tertiär. Butylamin:	Chlorhydrat F. P. 270—280° [6])
V.	Methylpropylamin:	Platindoppelsalz F. P. 200° [7])
VI.	Diaethylamin:	Chlorhydrat F. P. 215—217° [8])

Wie ersichtlich, befindet sich auch unter diesen Verbindungen keine, welche mit der von mir gefundenen Base identifiziert werden könnte. Bei Isobutylamin kommen zwar die Schmelzpunkte des Hydrochlorats und des Platindoppelsalzes denjenigen der Spilanthesbase sehr nahe, doch weicht hier der Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes (131—135°) von dem der Spilanthesbase (154—156°) soweit ab, dass an die Identität kaum gedacht werden kann. Es muss daher weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, die Konstitution der neuen Base aufzuklären.

Meine Bemühungen, über die Zersetzungsprodukte Auf-

---

[1]) Liebigs Annalen **162**, 3.
[2]) Berliner Berichte **26**, 182; **7**, 512; **7**, 1289.
[3]) Liebigs Annalen **162**, 3. Journal f. prakt. Chemie [2] **64**, 401. Chem. Centralblatt 1902, **1**, 23. Monatshefte f. Chemie **19**, 524.
[4]) a. Berliner Berichte **25**, 813. b. Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 401.
[5]) „ „ **32**, 3226.
[6]) Liebigs Annalen **192**, 56.
[7]) Berliner Berichte **29**, 2112.
[8]) Liebigs Annalen **214**, 275.

schluss zu erhalten, welche neben der im vorhergehenden charakterisierten Base bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder rauchender Salzsäure aus Spilanthol entstehen, haben nur sehr wenig Erfolg gehabt, einerseits weil die Versuche wegen der Kostbarkeit des Materials nur in kleinem Masstabe angestellt werden konnten, anderseits weil offenbar die Zersetzung unter den eingehaltenen Bedingungen eine zu weitgehende war.

Der von der Lösung der Base getrennte Anteil der Reaktionsprodukte erwies sich als alkalilöslich. Aus der amorphen, stark gefärbten Masse konnte ich durch Säurefällung und Ausschütteln mit Aether nur kleine Mengen einer braunen mit kleinen Nädelchen durchsetzten Substanz darstellen, aus deren ammoniakalischer Lösung durch Fällung mit Silbernitrat und Baryumchlorid die entsprechenden Salze in gutem Aussehen und zur Silber- und Baryumbestimmung eben ausreichender Menge zu erhalten waren.

0,1584 g Silbersalz gaben 0,0507 Ag entsprechend 32,00 % Ag
0,1145 g Baryumsalz gaben 0,4405 $BaSO_4$ = 0,0259 Ba,
entsprechend 22,62 % Ba.

Da mir die freie Säure nicht vorlag, kann ich natürlich nur vermutungsweise annehmen, dass es sich vielleicht um eine Fettsäure handelt. Die gefundenen Zahlen würden allenfalls einer Säure von der Formel $C_{14}H_{28}O_2$ entsprechen.

Berechnet für: $C_{14}H_{27}O_2Ag$	Gefunden:
Ag: 32,23 %	32,00 %
Berechnet für: $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$	Gefunden:
Ba: 23,18 %	22,62 %.

Das Fett von Spilanthes oleracea.

Das im Kraute von Spilanthes oleracea vorhandene Fett wurde zur Darstellung des Spilanthols meist durch Verseifen aus dem ätherischen Extrakte entfernt. Durch Zerlegen der Fettsäure mittels Mineralsäure liess sich die freie Fettsäure gewinnen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol

reinigen. Ihr Schmelzpunkt war 78°. Bei der Elementaranalyse ergaben

0,2340 g = 0,0279 H_2O entsprechend 13,24 % H
0,6755 CO_2 „ 78,73 % C

Hiernach scheint Cerotinsäure vorzuliegen.

Berechnet für Cerotinsäure: $C_{26}H_{52}O_2$		Gefunden:
% C	78,80	78,73
% H	13,13	13,24

Zur genauen Feststellung wurde noch das Silber- und Baryumsalz dargestellt.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die Säure in wässerigem Ammoniak gelöst und nach Verjagen des überschüssigen Ammons die Lösung durch Chlorbaryum gefällt. Den entstandenen weissen Niederschlag habe ich zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht, um eventuell Chlorbaryum und freie Fettsäure zu entfernen. Dieses Salz wurde gut über Schwefelsäure getrocknet. Zur Analyse veraschte ich das Baryumsalz, rauchte mit Schwefelsäure ab, trocknete und glühte das Baryumsulfat.

0,1730 g Cerotinat gaben 0,0436 g $BaSO_4$ = 0,0256 Ba
entsprechend 14,78 % Ba

Berechnet für: $(C_{26}H_{51}O_2)Ba$		Gefunden:
% Ba	14,79	14,78

Aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes fiel auf Zusatz von Silbernitratlösung das Silbersalz der Säure ziemlich kompakt. Ich hatte die Silbernitratlösung zuvor mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, um den Niederschlag nicht zu voluminös zu erhalten. Um durch den Salpetersäurezusatz etwa gebildete kleine Mengen von freier Fettsäure zu entfernen, wurde der Niederschlag mit erwärmtem Aether extrahiert.

0,3836 g gaben 0,0816 Ag entsprechend 21,27 % Ag
Berechnet für $C_{26}H_{51}O_2Ag$ = 21,47 % Ag

Hiernach ist erwiesen, dass das im Kraute von Spilanthes oleracea enthaltene Fett grösstenteils ein Ester der Cerotinsäure ist.

Cholin.

Das bereits mit Aether ausgezogene Kraut wurde noch mit Alkohol behandelt, das hierbei erhaltene alkoholische Extrakt in Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Bleiessig gefällt; nach Absaugen des Bleiniederschlages die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entbleit und mittels durchgeleiteter Kohlensäure der Schwefelwasserstoff entfernt.

Diese Lösung gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodidlösung einen intensiv gelben Niederschlag. Aus diesem liess sich in bekannter Weise durch Verreiben mit feuchtem Silberoxyd „Cholin“ gewinnen. Ich identifizierte es durch Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes.

0,13625 g Salz gaben 0,044 Pt entsprechend 32,03 % Pt
Berechnet für $[N(CH_3)_3(C_2H_4OH)Cl]_2 + PtCl_4 = 31,65$ % Pt

Das in Pflanzen weit verbreitete Cholin findet sich also auch in Spilanthes oleracea.

Das alkoholische Extrakt des bereits mit Aether ausgezogenen Krautes zeigte nach dem Lösen in Wasser und Eindampfen der wässerigen Lösung in einer braunen amorphen Masse deutliche Kristallabscheidung. Nach dem mechanischen Trennen und Reinigen erwiesen sich diese Kristalle durch die angestellte Analyse als Kaliumnitrat.

Wie bereits erwähnt, identifiziert Buchheim das Spilanthol mit dem Pyrethrin. Bei einem kleinen Versuche, die Eigenschaften des unreinen Spilanthols mit dem des Pyrethrin zu vergleichen, fand ich, dass auch das ätherische Extrakt von Radix Pyrethri ein durch Dampfdestillation isolierbares ätherisches Oel enthält. Dasselbe besass ähnliche Eigenschaften wie das Rohöl des Spilanthens, war von scharfem Geschmacke und schwach stickstoffhaltig. Leider waren die gewonnenen Mengen zu gering, um weitere Vergleiche anstellen zu können.

IBRARY
OF THE
VERSITY
OF
AL FORNIA

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind kurz die folgenden:

1. Herba Spilanthes oleracea enthält ein ätherisches Oel, welches hauptsächlich aus dem optisch inaktiven Kohlenwasserstoff-„Spilanthen“ $C_{15}H_{30}$ besteht.
2. Der scharfe brennende Geschmack rührt von einem amorphen Körper, dem „Spilanthol“, her.
3. Das Spilanthol wird durch Säuren sowohl, wie durch alkoholische Kalilauge unter Entstehung einer Base der Formel $C_4H_{11}N$ zerlegt.
4. Das im Kraut enthaltene Fett besteht hauptsächlich aus Estern der Cerotinsäure.
5. Herba Spilanthes oleracea enthält auch zwei Cholesterine und zwar:
   a) ein Phytosterin vom Schmelzpunkt 132—133°,
   b) ein rechtsdrehendes Cholesterin vom Schmelzpunkt 175—178°.
6. Ausserdem fand ich Cholin und Kaliumnitrat.

Vita.

Ich, Eduard Emil Gerber, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde geboren am 10. Januar 1872 zu Lengenfeld i. V. als der Sohn des Kaufmanns Karl Eduard Gerber. Nach Besuch der Volksschule zu Lengenfeld besuchte ich das Realgymnasium zu Leipzig, welches ich Ostern 1889 mit dem Reifezeugnis für Obersekunda verliess. Um mich dem Apothekerberufe zu widmen, absolvierte ich eine dreijährige Lehrzeit zu Kamenz i. S.. Nach bestandenem Gehilfenexamen konditionierte ich während der vorgeschriebenen drei Jahre und besuchte dann die Universität Leipzig, welche ich Ende des Winter-Semesters 1896—97 verliess, nachdem ich im November 1896 das Staatsexamen für Apotheker mit der Note I bestanden hatte.

Hierauf erfüllte ich meine militärische Dienstpflicht als Apotheker vom 1. April 1897 bis 31. März 1898 in Dresden. Nach weiterem Konditionieren als Apotheker bezog ich Michaelis 1899 die Universität Leipzig von neuem, um Chemie zu studieren. Im Laboratorium des Herrn Professor Beckmann bestand ich nach zweisemestrigem Arbeiten das chemische Verbandsexamen und begann hierauf meine Promotionsarbeit im pharmakologischen Institute, welche ich im Januar 1903 beendete.

Über die Bestandteile von Spilanthes oleracea.

BIOL-LIB.

RS165
S7G3

BIOL-LIB.
162401

Gerber

UNIVERSITY